

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106559 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 63/00, C08K 7/08, 3/38
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07216
(22) 国際出願日: 2003年6月6日 (06.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-173650 2002年6月14日 (14.06.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電
化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP];
〒116-0012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 誠一
(SAITO, Seiichi) [JP/JP]; 〒116-0012 東京都荒川
区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会
社内 Tokyo (JP). 福田 芳弘 (FUKUDA, Yoshihiro)
[JP/JP]; 〒116-0012 東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 森 貴裕
(MORI, Takahiro) [JP/JP]; 〒116-0012 東京都荒川区
東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
Tokyo (JP). 高畑 義徳 (TAKAHATA, Yoshinori) [JP/JP];
〒116-0012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都
港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo
(JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物

(57) Abstract: An epoxy resin composition which comprises 100 parts by weight of an epoxy resin and 1 to 800 parts by weight of an aluminum borate whisker having an average fiber diameter of 0.25 μ m or less. The epoxy resin composition contains a large amount of the aluminum borate whisker being dispersed uniformly therein, is excellent in mechanical strength, and is suppressed with respect to the anisotropy of a mechanical property due to the direction of application.

(57) 要約: 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂100重量部に、平均繊維径が0.25 μ m以下のホウ酸アルミニウムウイスカー1~800重量部を配合したものであり、多量のホウ酸アルミニウムウイスカーが均一に分散し、機械強度が優れ、かつ塗布方向による機械物性の異方性が抑制されたものである。

明 細 書

エポキシ樹脂組成物

技術分野

本発明は、微細なホウ酸アルミニウムウイスカーを配合したエポキシ樹脂組成物に関し、より詳しくは、平均繊維径が $0.25\mu\text{m}$ 以下のホウ酸アルミニウムウイスカーを配合することを特徴とする、熱膨張性が小さく、かつ、ホウ酸アルミニウムウイスカーによる樹脂物性の異方性が小さいエポキシ樹脂組成物に関し、このエポキシ樹脂組成物は、積層板用硬化性樹脂等に適したものである。

背景技術

ホウ酸アルミニウムウイスカーは、熱膨張係数が小さく、エポキシ樹脂に優れた機械強度を付与することが知られている。例えば、特開平9-136372号公報、特開2000-239438号公報、特開2000-345103号公報等に、ホウ酸アルミニウムウイスカーをエポキシ樹脂組成物に用いることが提案されている。しかし、特開平2000-345103号公報に記載されているように、直径が $0.3\mu\text{m}$ 未満のホウ酸アルミニウムウイスカーは、樹脂への混合や塗工性において不利であり、 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 程度のホウ酸アルミニウムウイスカーが好ましいと考えられていた。

しかし、ホウ酸アルミニウムウイスカーは、多量に配合するとエポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり平滑に塗工できなくなったり、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物が割れやすくなる等機械特性が損なわれるため、実用的にはエポキシ樹脂100重量部にホウ酸アルミニウムウイスカーを100重量部程度しか用いることができなかった。このため、多量に配合しても物性が優れたエポキシ樹脂組成物を提供することができるホウ酸アルミニウムウイスカーが望まれていた。

また、ホウ酸アルミニウムウイスカーを配合したエポキシ樹脂組成物は、基板に塗布すると、塗布した方向にホウ酸アルミニウムウイスカーが配向するため、機械物性が塗布方向と塗布方向に垂直な方向とで異なり、そのため電子回路の基板には

不都合であり、このような機械物性の異方性の改善が望まれていた。

発明の開示

本発明の目的は、多量のホウ酸アルミニウムウイスカーが均一に分散し、機械強度が優れ、かつ塗布方向による機械物性の異方性が抑制されたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

本発明者等は、上記の現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、平均繊維径が $0.25\mu\text{m}$ 以下のホウ酸アルミニウムウイスカーを用いることで、エポキシ樹脂100重量部に、200重量部程度の多量のホウ酸アルミニウムウイスカーを配合しても均一に分散し、機械強度が優れ、かつガラス等の基板への塗布方向による機械物性のバラツキが小さいエポキシ樹脂組成物を提供できることを見出した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、エポキシ樹脂100重量部に、平均繊維径が $0.25\mu\text{m}$ 以下のホウ酸アルミニウムウイスカー1～800重量部を配合したエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施形態を詳細に説明する。

本発明に用いられるエポキシ樹脂は、多価エポキシ化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が用いられる。

上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テトラプロモビスフェノールA等の多価フェノールのグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

上記脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個以上の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-

3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

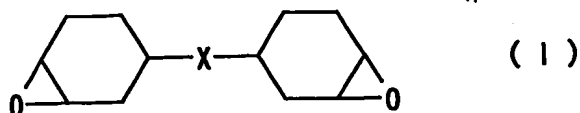
上記脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物としては、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエー

テル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂として、これらの多価エポキシ化合物の中から1種又は2種以上を選択して用いる。

上記多価エポキシ化合物のうち、エポキシ化ポリブタジエン等のゴム弾性を有する多価エポキシ化合物を用いると、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物に耐衝撃性を付与できるので好ましい。ゴム弾性を有する多価エポキシ化合物の配合量は、耐衝撃性を付与する上で、本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂中において、好ましくは2～50重量%、さらに好ましくは2～30重量%、最も好ましくは5～20重量%である。

また、上記多価エポキシ化合物のうち、下記一般式(I)で表されるエポキシ化合物を用いると、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物の耐水性及び軟化点が優れるので好ましい。下記一般式(I)で表されるエポキシ化合物の配合量は、本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂中において、好ましくは2～50重量%、さらに好ましくは3～40重量%、最も好ましくは10～30重量%である。50重量%より多く用いると、得られるエポキシ樹脂組成物が硬くなりすぎて脆くなりやすい。



(Xは炭素原子数1～4のアルキレン基又は炭素原子数2～8のアルキリデン基を表す。)

上記一般式(I)において、Xで表される炭素原子数1～4のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられ、Xで表される炭素原子数2～8のアルキリデン基としては、エチリデン、プロピリデン、2,2-プロピリデン、ブチリデン等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記エポキシ樹脂とともにエポキシ樹脂硬化剤を配合することが好ましい。該エポキシ樹脂硬化剤としては、潜在性硬化剤、酸

無水物、ポリアミン化合物、ポリフェノール化合物及びカチオン系光開始剤等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物におけるこれらエポキシ樹脂硬化剤の配合量は、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量及び該エポキシ樹脂硬化剤の反応基当量に応じて適宜選択されるものであるが、上記エポキシ樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 1～400 重量部、さらに好ましくは 10～300 重量部、最も好ましくは 20～200 重量部である。

上記潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンアダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミン等が挙げられる。これら潜在性硬化剤は、一液型の硬化性組成物を与え、取り扱いが容易なので好ましい。

上記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物等が挙げられる。

上記ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等の脂環族ポリアミン、*m*-キシレンジアミン等の芳香環を有する脂肪族アミン、*m*-フェレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-*p*-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

上記ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、テルペンジフェノール、テルペンジカテコール、1,1,3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、ブチリデンビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)等が挙げられる。これらの中でも、フェノールノボラックは、得られるエポキシ樹脂組成物の電気特性及び機

械強度が積層板に適しているので好ましい。

上記光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロル-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピルベンゾイル)プロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1,7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、9-n-オクチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(N-n-ブチル-3'-カルバゾリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(N-(2"-メトキシ-1"-メチルエトキシカルボニルメチル)-3'-カルバゾリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

これらの光開始剤は、安息香酸系又は第三級アミン系等の公知の光重合促進剤の1種又は2種以上と組み合わせて用いても良い。上記光開始剤を用いる場合、該光開始剤の添加量は、本発明のエポキシ樹脂組成物中において0.1~30重量%が好ましい。0.1重量%未満では添加効果が得られないことがあり、30重量%より多いと硬化物の機械強度が低下することがある。

上記光開始剤を用いる場合の重合に用いる光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の公知の光源を用いることができ、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等の活性エネルギー線の照射により、上記光開始剤からルイス酸を放出することで、上記エポキシ樹脂を硬化させる。これら光源としては、

400 nm以下の波長を有する光源が好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、上記エポキシ樹脂100重量部に、平均繊維径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下のホウ酸アルミニウムウイスキーを1～800重量部、好ましくは200～600重量部、さらに好ましくは250～500重量部配合する。

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられるホウ酸アルミニウムウイスキーは、平均繊維径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものであれば特に制限されないが、平均繊維径は、好ましくは $0.001\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.001\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均繊維長は、好ましくは $0.01\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.3\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である。平均繊維長が $5\text{ }\mu\text{m}$ より長いと、積層板に用いたときに回路の絶縁性を損なう恐れがある。

また、ホウ酸アルミニウムウイスキーの平均繊維長／平均繊維径の比は、好ましくは $(20\sim 300)/1$ 、より好ましくは $(20\sim 100)/1$ 、最も好ましくは $(20\sim 50)/1$ である。平均繊維長／平均繊維径の比が、 $20/1$ より小さいと、ホウ酸アルミニウムウイスキーによるエポキシ樹脂組成物の強度向上効果が必ずしも充分ではなく、 $300/1$ より大きいと、混練中のホウ酸アルミニウムウイスキーの折れの問題や、得られるエポキシ樹脂組成物の強度のバラツキの問題を避ける上で好ましくない。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて、硬化促進剤、エポキシ樹脂以外の樹脂、充填剤、難燃剤、難燃助剤、他の硬化性化合物、スクリーン印刷性向上剤、溶剤、分散性改良剤等、エポキシ樹脂組成物に通常用いられる添加剤を添加することができる。

上記硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、ジアザビスクロウンデセン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進するために十分な少量で用いることが好ましい。

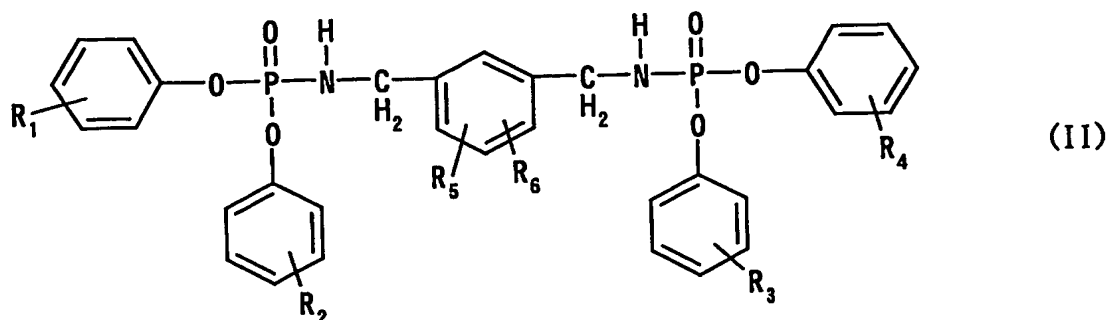
本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂以外の樹脂としては、ブ

タジエンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンスチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンスチレンゴム、エチレン-プロピレンゴム等の弾性に優れた樹脂が、エポキシ樹脂組成物の耐衝撃性を改良することができる等、機械強度の点で好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、充填剤として、ホウ酸アルミニウムウィスカー以外の無機充填剤を併用することが好ましい。エポキシ樹脂組成物に難燃性、耐熱性、耐湿性等の機能を付与することができる充填剤がより好ましく、該充填剤としては、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、シリカが電気特性に優れるので特に好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物において、これらの充填剤の配合量は、上記エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは3～100重量部、より好ましくは5～50重量部、最も好ましくは10～30重量部である。

上記難燃剤としては、テトラプロモビスフェノールAやその誘導体等の反応型やデカプロモジフェニルエーテル等の添加型のハロゲン系難燃剤、トリフェニルホスフェート、フェノール-レゾルシノール-リン酸縮合物、2,6-ジメチルフェノール-レゾルシノール-リン酸縮合物等添加型のリン系難燃剤、メラミンシアヌレートやリン酸メラミン等の窒素系難燃剤、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤が挙げられる。本発明のエポキシ樹脂組成物において、これらの難燃剤は、上記エポキシ樹脂100重量部に対して、好ましくは3～50重量部、より好ましくは5～40重量部、最も好ましくは10～30重量部である。

これらの難燃剤の中でも、エポキシ樹脂との反応性を有するリン系難燃剤を用いて、硬化後のエポキシ樹脂が構造中にリン原子を有するようにすることが好ましく、特に下記一般式(II)で表される化合物が、高い難燃性を付与し、かつガラス転移温度の低下等のエポキシ樹脂の物性への悪影響が小さいので好ましい。



(R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、水素原子、ヒドロキシ基又は炭素原子数1～4のアルキル基を、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

上記一般式 (II) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられる。

上記難燃助剤としては、ポリテトラフルオロエチレンやシリコンポリマー等のドリップ防止剤、三酸化アンチモン等が挙げられる。

以上述べた本発明のエポキシ樹脂組成物は、これをプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の方法で加熱・加圧することにより、ガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。また、該銅張積層板（内層板）に回路を形成し、ついで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にプリプレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば170℃、40 kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧するという通常の方法により、多層板を製造することができる。さらに、該銅張積層板もしくは該多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により、プリント配線板を製造することができる。

実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によりなんら制約を受けるものではない。

〔実施例 1～7 及び比較例 1～2〕

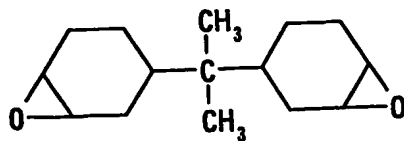
表 1 及び表 2 記載のエポキシ樹脂組成物（実施例 1～7 及び比較例 1～2）を十分に混合し、得られたエポキシ樹脂組成物それぞれの粘度を下記測定方法により測定した。また、得られたそれぞれのエポキシ樹脂組成物を、表面処理アルミニウム板上にナイフコーターを用いて乾燥後の膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ になるように $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に塗布し、 80°C で 5 分間熱乾燥した後、さらに 150°C で 30 分間ベーキングして硬化物を得た。得られた硬化物それぞれについて、難燃性、ガラス転移温度、ピール強度及び線膨張係数を下記測定方法に従って測定した。これらの測定結果を表 1 及び表 2 に示す。

(測定方法)

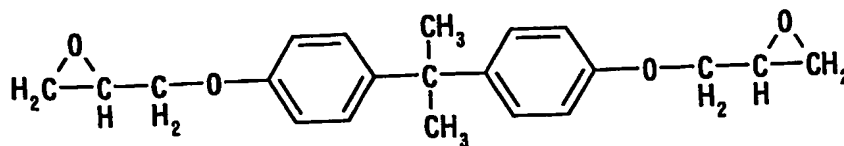
- ・粘度：E 型粘度計を用い、 25°C 、 0.5 rpm で粘度を測定した。
- ・難燃性：UL-94 に基づき測定した。
- ・ガラス転移温度（ T_g ）：動的粘弾性法で測定した。
- ・ピール強度：JIS C6481 に準じて測定した。
- ・線膨張係数：硬化物を塗布方向（以下 X 方向という）と平行に、幅 2 cm 、長さ 10 cm の短冊状に切り出したサンプルと、塗布方向に垂直方向（以下 Y 方向という）に、幅 2 cm 、長さ 10 cm の短冊状に切り出したサンプルについて、線膨張係数を各々測定し、X 方向の線膨張係数/Y 方向の線膨張係数の比（X/Y 比）を求めた。

尚、表 1 及び表 2 に記載した化合物（エポキシ 1～5、硬化剤 A～B、フィラー 1～6、難燃剤 a～b、溶媒及び硬化促進剤）は、各々以下の通りである。

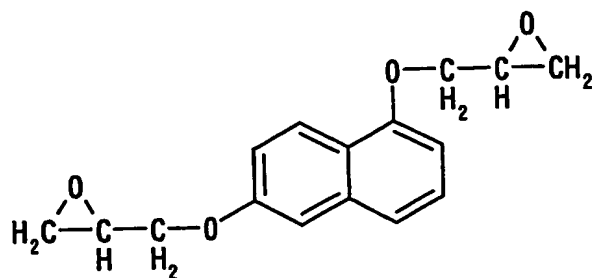
エポキシ 1：



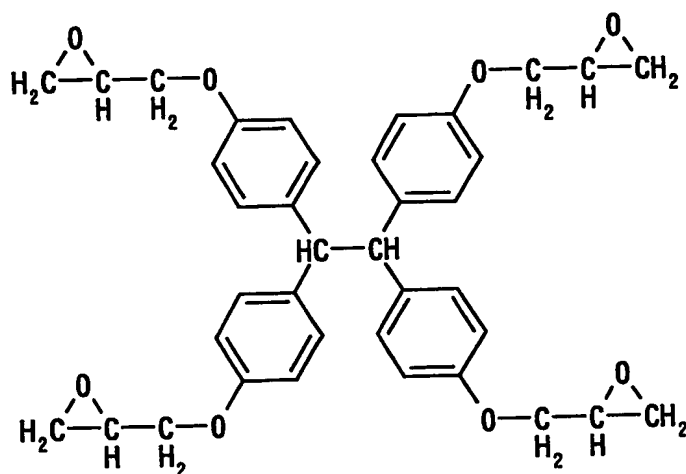
エポキシ 2：



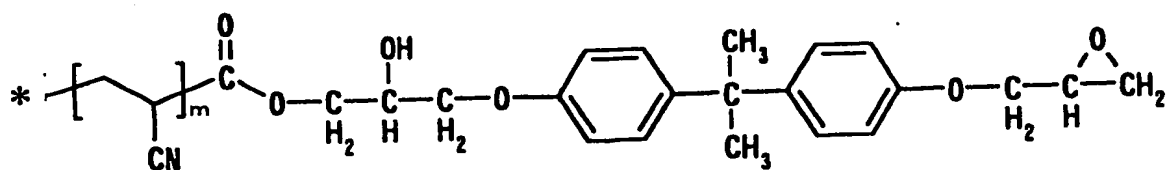
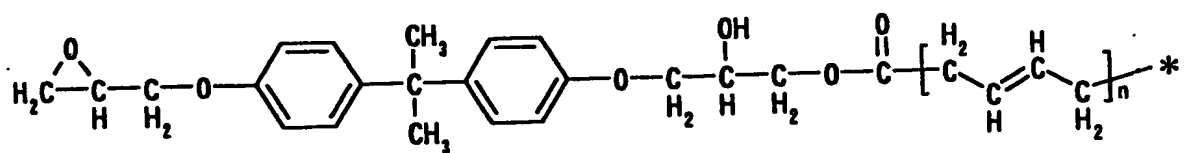
エポキシ 3 :



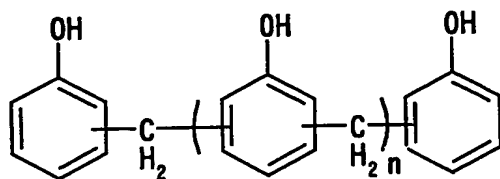
エポキシ 4 :



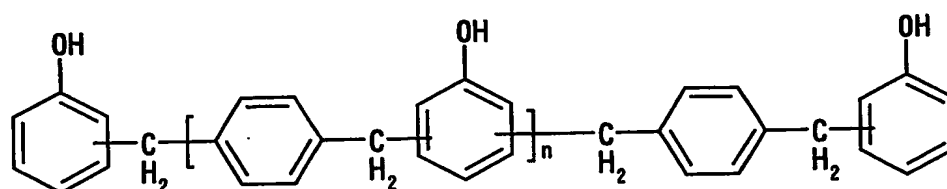
エポキシ 5 :



硬化剤A：PR-53194（住友ベークライト株式会社製）



硬化剤B：ミレックスXLC-LL（三井化学株式会社製）



フィラー1：平均繊維径0.15 μm 、平均繊維長3 μm のホウ酸アルミニウムウイスキー

フィラー2：平均繊維径0.05 μm 、平均繊維長1.5 μm のホウ酸アルミニウムウイスキー

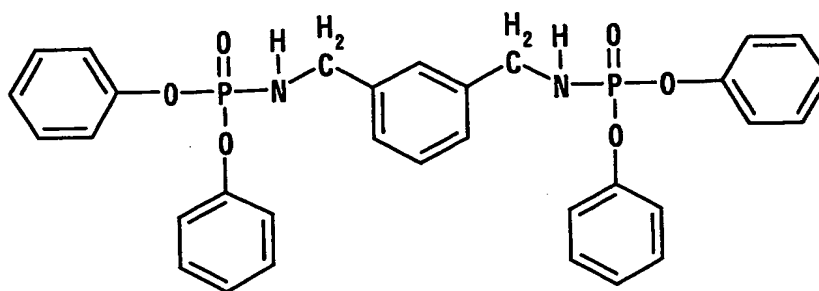
フィラー3：平均繊維径0.002 μm 、平均繊維長0.5 μm のホウ酸アルミニウムウイスキー

フィラー4：平均繊維径0.5 μm 、平均繊維長10 μm のホウ酸アルミニウムウイスキー

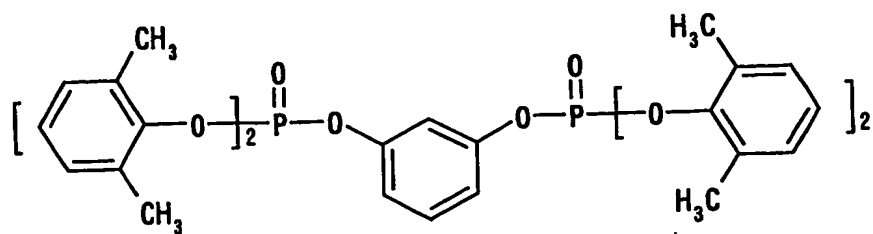
フィラー5：水酸化アルミニウム

フィラー6：シリカ

難燃剤a：



燃料 b :



溶媒：エチレングリコールブチルエーテルアセテート

硬化促進剤：2-エチル-4-メチルイミダゾール

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配 合 （ 重 量 部 ）	エポキシ1	20	20	20	20	20
	エポキシ2			40		
	エポキシ3	70	40		70	70
	エポキシ4		30	30		
	エポキシ5	10	10	10	10	10
	硬化剤A	38.4	37.0	36.2	38.4	38.4
	硬化剤B	38.4	37.0	36.2	38.4	38.4
	フィラー1	39.2	38.6	38.8	97.9	391.8
	フィラー2					
	フィラー3					
	フィラー4					
	フィラー5	14.7	14.5	14.4	14.7	14.7
	フィラー6	9.8	9.6	9.7	9.8	9.8
	難燃剤a	19.2	19.0		19.2	19.2
	難燃剤b			21.6		
測 定 結 果	溶媒	259.7	255.7	257.0	318.4	612.3
	硬化促進剤	4.5	4.4	3.8	4.5	4.5
	粘度 (cps)	700	850	950	1800	2500
	T _g (°C)	175	190	180	177	180
	ピール強度 (kg/cm)	1.2	1.1	1.2	1.0	1.0
	線膨張係数					
	X方向 (ppm)	50.0	45.0	47.0	20.0	10.0
	Y方向 (ppm)	54.0	50.0	51.0	22.0	11.0
	X/Y比	0.93	0.90	0.92	0.91	0.91
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

表 2

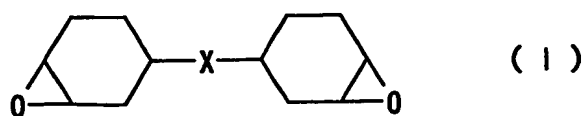
		実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
配 合 (重 量 部)	エポキシ 1	20	20	20	20
	エポキシ 2				
	エポキシ 3	70	70	70	70
	エポキシ 4				
	エポキシ 5	10	10	10	10
	硬化剤 A	38.4	38.4	38.4	38.4
	硬化剤 B	38.4	38.4	38.4	38.4
	フィラー 1	391.8	587.7		
	フィラー 2				
	フィラー 3				
	フィラー 4			39.2	97.9
	フィラー 5			14.7	14.7
	フィラー 6			9.8	9.8
	難燃剤 a	19.2	19.2	19.2	19.2
	難燃剤 b				
	溶媒	612.3	808.2	259.7	318.4
	硬化促進剤	4.5	4.5	4.5	4.5
測 定 結 果	粘度 (cps)	1500	1000	5000	98000
	Tg (°C)	175	185	175	177
	ピール強度 (kg/cm)	1.0	1.0	0.6	0.4
	線膨張係数				
	X方向 (ppm)	11.0	7.5	45.0	18.0
	Y方向 (ppm)	12.0	7.8	59.0	26.0
	X/Y比	0.92	0.96	0.76	0.69
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0

産業上の利用可能性

本発明によれば、特定の平均繊維径を有するホウ酸アルミニウムウイスキーを用いることで、線膨張が小さく、かつ、線膨張の異方性も抑制された、ガラス転移温度が高く、ピール強度に優れる、積層板用硬化性樹脂に適したエポキシ樹脂組成物を提供できる。

請求の範囲

1. エポキシ樹脂 100 重量部に、平均繊維径が $0.25 \mu\text{m}$ 以下のホウ酸アルミニウムウィスカー 1～800 重量部を配合したエポキシ樹脂組成物。
2. 上記ホウ酸アルミニウムウィスカーの平均繊維径が、 $0.001 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である請求の範囲第 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。
3. 上記ホウ酸アルミニウムウィスカーの平均繊維長が、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求の範囲第 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。
4. 上記ホウ酸アルミニウムウィスカーの平均繊維長／平均繊維径の比が、 $(20 \sim 300) / 1$ である請求の範囲第 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。
5. 上記エポキシ樹脂が、多価エポキシ化合物の 1 種又は 2 種以上であり、該多価エポキシ化合物として、ゴム弾性を有する多価エポキシ化合物を、上記エポキシ樹脂中 2～50 重量％含有する請求の範囲第 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。
6. ゴム弾性を有する上記多価エポキシ化合物が、エポキシ化ポリブタジエンである請求の範囲第 5 項記載のエポキシ樹脂組成物。
7. 上記エポキシ樹脂が、下記一般式 (I) で表されるエポキシ化合物を上記エポキシ樹脂中 2～50 重量％含有する請求の範囲第 1 項のエポキシ樹脂組成物。



(Xは炭素原子数 1～4 のアルキレン基又は炭素原子数 2～8 のアルキリデン基を表す。)

8. 上記ホウ酸アルミニウムウィスカーの配合量が、200～600 重量部である請求の範囲第 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。

9. 難燃剤 3 ～ 5 0 重量部を配合した請求の範囲第 1 項記載のエポキシ樹脂組成物。
- 1 0. 上記難燃剤が、上記エポキシ樹脂との反応性を有するリン系難燃剤である請求の範囲第 9 項記載のエポキシ樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L63/00, C08K7/08, C08K3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L63/00-10, C08K7/08, C08K3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-354836 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims; Par. Nos. [0063] to [0065] (Family: none)	1-10
Y	EP 633295 A1 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA), 11 January, 1995 (11.01.95), Claims; page 7, lines 30 to 33 & JP 6-220249 A Claims; Par. No. [0034] & WO 94/17140 A1	1-10
Y	JP 8-20671 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 23 January, 1996 (23.01.96), Claims; Par. No. [0041] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2003 (02.09.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-316428 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; Par. No. [0008]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L63/00, C08K7/08, C08K3/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L63/00-10, C08K7/08, C08K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-354836 A (旭電化工業株式会社) 2001. 12. 25, 特許請求の範囲, [0063] - [0065] 段落 (ファミリーなし)	1-10
Y	EP 633295 A1 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKIKAI) 1995. 01. 11, クレーム, 7 頁 30 ~ 33 行 & JP 6-220249 A, 特許請求の範囲, [0034] 段落 & WO 94/17140 A1	1-10
Y	JP 8-20671 A (大塚化学株式会社) 1996. 01. 23, 特許請求の範囲, [0041] 段落 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 10-316428 A (大塚化学株式会社) 1998. 12. 02, 特許請求の範囲, [0008] 段落, 実施例 1 ~ 5 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455